

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2003-519705
(P2003-519705A)

(43)公表日 平成15年6月24日 (2003.6.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/00		A 6 1 K 6/00	C 4 J 0 3 6
6/093		6/093	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 37 頁)

(21)出願番号 特願2001-551124(P2001-551124)
(86)(22)出願日 平成13年1月15日(2001.1.15)
(85)翻訳文提出日 平成14年7月12日(2002.7.12)
(86)国際出願番号 PCT/EP 01/00388
(87)国際公開番号 WO 01/051540
(87)国際公開日 平成13年7月19日(2001.7.19)
(31)優先権主張番号 100 01 228.0
(32)優先日 平成12年1月13日(2000.1.13)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 スリーエム エスベ アーゲー
ドイツ国, ディー82229 ゼーフェルト,
エスベ ブラッツ
(72)発明者 クレツケ, トーマス
ドイツ国, ヘッヘンドルフ 82229, ハ
ウプトシュトラッセ 14
(72)発明者 ヴァインマン, ヴォルフガング
ドイツ国, ギルヒング 82205, フラウ
ヴィーセンベック 3
(74)代理人 弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ケイ素を含むエポキシドを主成分とする重合可能な調製物

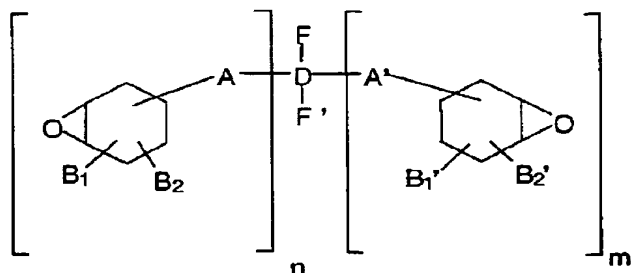
(57)【要約】

本発明は、(a) 3～80重量%の、一般式(I) (ここで、nおよびmは、互いに独立に、0、1、2または3を表し、n+mは、2～6の範囲であり、その結果、エポキシのモル質量またはエポキシ類の混合物の平均モル質量が、250～1000g/molの範囲である)のエポキシまたはエポキシ類の混合物、(b) 0～80重量%の、(a)と異なるエポキシまたはエポキシ類の混合物、(c) 3～85重量%のフィラー、(d) 0.01～25重量%の開始剤、抑制剤および/または促進剤、および(e) 0～25重量%の助剤を含み、指定されるパーセンテージが、調製物の総重量に関連する、重合可能な調製物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 3～80重量%の、一般式：

【化1】



(ここで、

AおよびA' は、互いに独立に、0～13個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、C=O、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

B1、B1'、B2およびB2' は、互いに独立に、H、0～6個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

FおよびF' は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

Dは、1～15個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、少なくとも1個の炭素原子が、SiGG'、SiGまたはSiで置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、NまたはSで置き換えられている可能性があり、

GおよびG' は、互いに独立に、H、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分

かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

nおよびmは、互いに独立に、0、1、2または3であり、且つn+mは、2～6であって、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～1000 g/molである)

で表される、エポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(b) 0～80重量%の、(a)と異なるエポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(c) 3～85重量%のフィラーと、

(d) 0.01～25重量%の、開始剤、抑制剤および／または促進剤と、

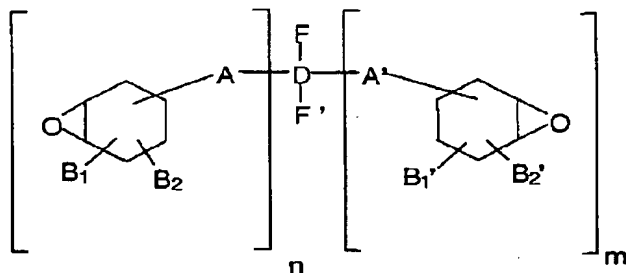
(e) 0～25重量%の助剤と、

を含み、

パーセンテージは、いずれの場合にも、調製物の総重量に基づく、重合可能な調製物。

【請求項2】 (a) 5～50重量%の、一般式：

【化2】



(ここで、

AおよびA'は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、C=O、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

B1、B1'、B2、およびB2'は、互いに独立に、H、0～4個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、または枝分かれした脂肪族基であって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

FおよびF'は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

Dは、1～15個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、少なくとも1個の炭素原子が、SiGG'、SiGまたはSiで置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)で置き換えられている可能性があり、

GおよびG'は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

nおよびmは、互いに独立に、0、1、2または3であり、且つn+mは、2～6であって、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～1000 g/molである)

で表される、エポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(b) 0～60重量%の、(a)と異なるエポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(c) 15～85重量%のフィラーと、

(d) 0.01～20重量%の、開始剤、抑制剤および/または促進剤と、

(e) 0～25重量%の助剤と、

を含み、パーセンテージは、いずれの場合にも、調製物の総重量に基づく、請求項1に記載の重合可能な調製物。

【請求項3】 成分(a)が、ケイ素原子によって構成要素Aおよび／またはA' に結び付けられた、以下の構成要素D：

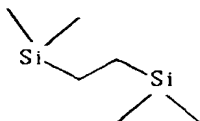
i. Si

ii. SiG

iii. SiGG'

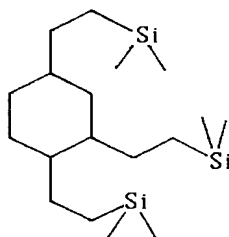
iv.

【化3】



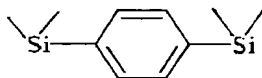
v.

【化4】



vi.

【化5】



vii.

【化6】

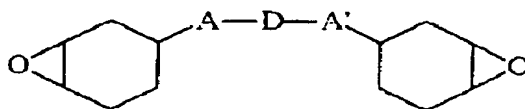


(ここで、GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、

またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性がある)の1つを含む、請求項1または2に記載の重合可能な調製物。

【請求項4】 以下のエポキシド類：

【化7】



(ここで、

AおよびA' は、互いに独立に、0～2個の炭素原子を有する脂肪族基であり、

Dは、1～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、少なくとも1個の炭素原子がSiGG'で置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)で置き換えられている可能性があり、

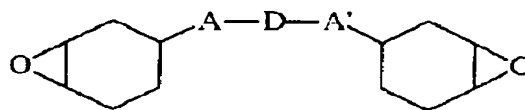
GおよびG' は、互いに独立に、H、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであり、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～600 g/molである)

の1つ以上を、成分(a)として含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項5】 以下のエポキシド類：

【化8】



(ここで

AおよびA' は、互いに独立に、0～2個の炭素原子を有する脂肪族基であり

Dは、SiGG' であり、

GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、

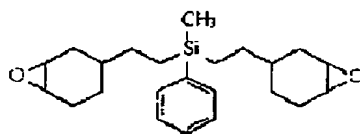
エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～500 g/molである)

の1つ以上を、成分(a)として含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項6】 以下のエポキシド類：

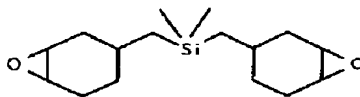
i. シラン、メチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]フェニル-

【化9】



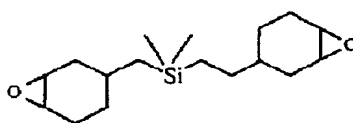
ii. シラン、ジメチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル]-

【化10】



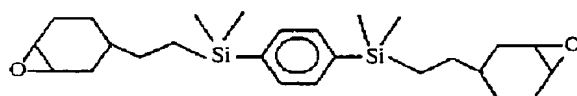
iii. シラン、ジメチル[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル][2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]-

【化11】



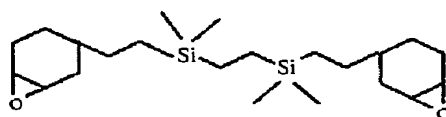
i v. シラン、1, 4-フェニレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化12】



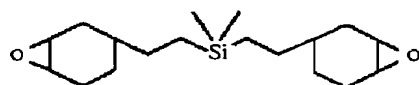
v. シラン、1, 2-エチレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化13】



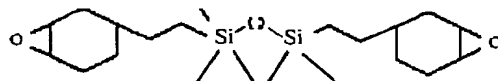
v i. シラン、ジメチルビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] -

【化14】



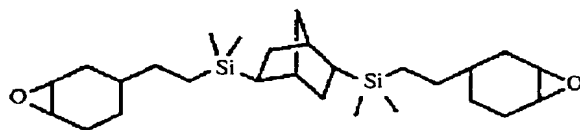
v i i. 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] -

【化15】



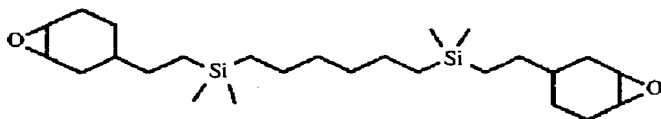
v i i i. シラン、2, 5-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化16】



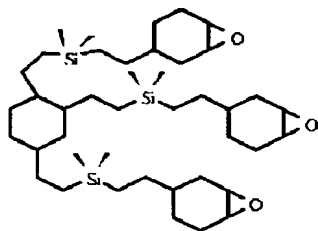
i x. シラン、1, 6-ヘキシレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ
ロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化17】



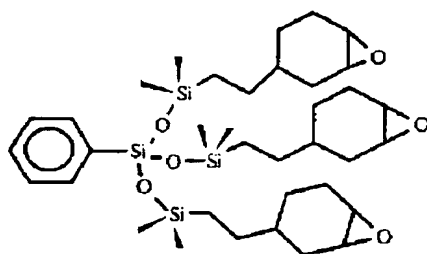
x. シラン、1, 1', 1'' - (1, 2, 4-シクロヘキサントリイルトリ-
2, 1-エタンジイル) トリス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1
. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化18】

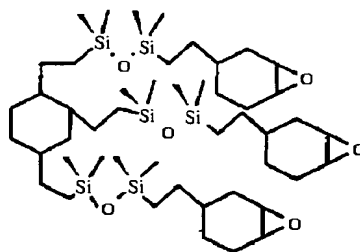


x i. トリシロキサン、3- [[ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4.
1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1, 5, 5-テト
ラメチル-1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3
-イル) エチル] -3-フェニル-

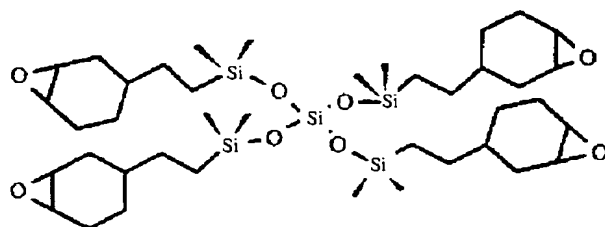
【化19】



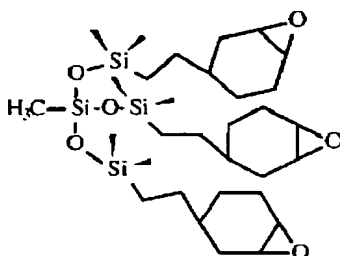
x i i. ジシロキサン、1, 1', 1'' - (1, 2, 4-シクロヘキサントリ
イルトリ-2, 1-エタンジイル) トリス [1, 1, 3, 3-テトラメチル-3
- [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -
【化20】



x i i i. トリシロキサン、3, 3-ビス [[ジメチル [2- (7-オキサビ
シクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1,
5, 5-テトラメチル-1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0]
] ヘプト-3-イル) エチル] -
【化21】



x i v. トリシロキサン、3- [[ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4
. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1, 3, 5, 5
-ペンタメチル-1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプ
ト-3-イル) エチル] -
【化22】



の1つ以上を成分(a)として含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項7】 石英、すり砕いたガラス、シリカゲルおよび／またはシリカ、その顆粒および／またはすり砕いたプラスチックを、成分(c)によるフィラーとして含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項8】 ルイス酸および／またはブレンステッド酸、または、UV、可視光線、圧力および／または熱に曝露したとき、または化学反応によって、このような酸が形成される化合物を開始剤として含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項9】 希釈剤、安定剤、インヒビターおよび／または顔料を、助剤として含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項10】 A、成分(a)および(b)のエポキシド類またはエポキシド類の混合物、成分(c)のフィラーの一部または全部、任意に、成分(d)による抑制剤および／または促進剤、および、任意に、成分(e)の助剤を含む、少なくとも1種の基本ペーストと、それから空間的に離れた、

B 成分(d)による少なくとも1種の開始剤、任意に、成分(c)のフィラーの一部、および、任意に、成分(e)による助剤を含む、少なくとも1種の触媒ペーストと

を含み、

基本ペーストおよび触媒ペーストを互いに反応させて、重合可能な調製物を提供する、請求項1～9のいずれか1項に記載の重合可能な調製物。

【請求項11】 塗料としてのおよび／または基体を接着するための、請求項1～10のいずれか1項に記載の重合可能な調製物の使用。

【請求項12】 歯科用組成物としての、請求項1～10のいずれか1項に

記載の重合可能な調製物の使用。

【請求項 13】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の重合可能な調製物を含む、容器、特に、カートリッジまたは混合用カプセル。

【請求項 14】 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の重合可能な調製物を含む、送達用デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ケイ素を含むエポキシドを主成分とする重合可能な調製物、およびそれらの使用に関する。

【0002】

重合可能な歯科用組成物において、これまでは、主に、メタクリレートモノマーおよびアクリレートモノマーが使用されてきた。Bowen (US-A-3066112号) が述べた2, 2-ビス [4, 1-フェニレンオキシ (2-ヒドロキシ-3, 1-プロパンジイル) メタクリレート] -プロピリデン (ビス-GMA) に特別の注意が払われるのも当然である。メタクリレートとトリエチレングリコールジメタクリレートとの混合物は、歯科プラスチック直接充填材用のモノマートリックスとして、今日でもまだ使用されている。ジホルミル化ビス (ヒドロキシメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンのメタクリル誘導体も、歯科用コンポジット用のモノマーとして定評がある (W. Gruber et al., DE-A-27 14 538号; W. Schmitt et al., DE-C-28 16 823号; J. Reiners et al., EP-A-0 261 520号)。既知の重合可能な歯科用組成物の大きな不都合は重合収縮であり、これは、充填材材料用途の場合、たとえば、縁に間隙が生じる結果として、続発性の虫歯を引き起こす可能性がある。さらに、アクリレート系歯科用組成物の場合には、酸素による重合阻害が、脂肪性の層として知られるものの形成を来たし、これは、たとえば充填材の場合、好ましくなく、有害なことさえある。

【0003】

エポキシドおよび脂環式エポキシドに関して豊かな経験があるにもかかわらず (US-A-2716123号、US-A-2750395号、US-A-2863881号、US-A-3187018号)、このようなモノマー、およびそれらから調製される、歯科用途に必要な特性を有するカチオン重合可能な組成物は、いずれの時点でも、市販されるようにならなかった。

【0004】

二官能価脂環式エポキシドの調製物は、既にかなり長きにわたって知られている (US-A-2750395号、US-A-900506号、US-A-907149号、US-A-2745847号、US-A-2853,499号、US-A-3187018号、US-A-2863881号、US-A-2853498号)。Crivelloらは、立体リトグラフィを用いて三次元オブジェクトを作成するための、ケイ素含有脂環式エポキシドについて、様々な出版物 (WO 96/30182号、EP-A-0 449 027号; J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem. 28 (1990) 479, 前掲. 31 (1993) 2563; 前掲. 31 (1993) 2729; 前掲. 31 (1993) 3109; 前掲. 31 (1993) 3121; 前掲. 33 (1995) 2463) に記述している。

【0005】

既知の脂環式エポキシドは、減少した重合収縮を有するが (DE-A-4340949)、毒物学的特性が原因で、歯科用途向けの材料に課せられた必要条件を満たすことができない低分子量モノマーを本質的に含む。

【0006】

歯科用途向けのカチオン硬化性エポキシド組成物は、たとえば、US-A-5556896号から知られている。その資料には、スピロオルトカーボネートを収縮補償モノマーとして必ず含む、エポキシド組成物が記載されている。

【0007】

さらに、WO 95/30402号には、エポキシドモノマーを含む光重合可能な化合物が記載されている。WO 95/30402号に記載の組成物は、吸重合状態で水率が高いため、口腔環境での歯科用途に適さない。WO 98/47046号、WO 98/47047号、およびEP-A-0897710号の明細書には、斬新な開始剤系を特徴とするが、従来のエポキシドモノマーを主成分とする、歯科用途向けエポキシド組成物が記載されている。WO 98/22521号には、とりわけ歯科用途向けの、エポキシドを主成分とする重合可能な組成物が記載されている。その中で開示されているエポキシド組成物の不都合は、モノマー含有組成物の比較的高い粘度および中程度の反応性である。

【0008】

今までに知られているエポキシド組成物は、特に、低粘度のモノマーが使用されていた場合、高い毒性および／または変異原性を示し、その結果、歯科用途向けの可能性が制限されてきた。

【0009】

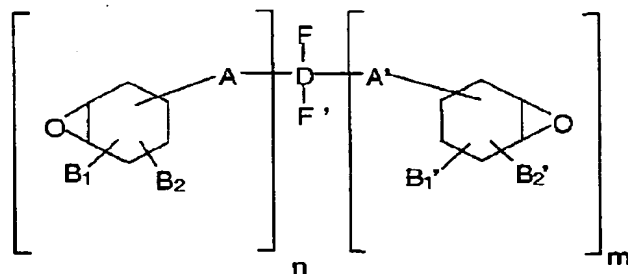
本発明の目的は、優れた取扱特性、優れた加工特性、少量の収縮、および重合の際の高い反応性、ならびに、重合状態では、口腔環境での高い安定性および優れた生体適合性を特徴とする、調製物を提供することである。さらに、本モノマーは、低い毒性および変異原性と組合って、低粘度を示さなければならない。

【0010】

本発明によれば、この目的は、

(a) 3～80重量%の、一般式：

【化23】



(ここで、

AおよびA' は、互いに独立に、0～13個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

B1、B1'、B2およびB2' は、互いに独立に、H、0～6個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

FおよびF' は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

Dは、1～15個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、少なくとも1個の炭素原子が、SiGG'、SiGまたはSiで置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、NまたはSで置き換えられている可能性があり、

GおよびG' は、互いに独立に、H、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Si、N、Sで置き換えられている可能性があり、

nおよびmは、互いに独立に、0、1、2または3であり、且つn+mは、2～6であって、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～1000 g/molである)

で表される、エポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(b) 0～80重量%の、(a)と異なるエポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(c) 3～85重量%のフィラーと、

(d) 0.01～25重量%の、開始剤、抑制剤および／または促進剤と、

(e) 0～25重量%の助剤と、

を含み、

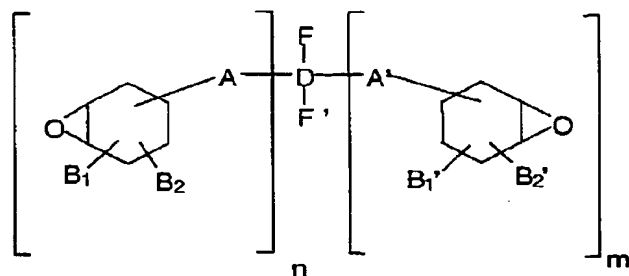
パーセンテージは、いずれの場合にも、調製物の総重量に基づく、重合可能な調製物によって達成される。

【0011】

好ましい重合可能な調製物は、

(a) 5～50重量%の、一般式：

【化24】



(ここで、

AおよびA' は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、C=O、O (C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

B1、B1'、B2、およびB2' は、互いに独立に、H、0～4個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、または枝分かれした脂肪族基であって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O (C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

FおよびF' は、互いに独立に、0～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O (C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

Dは、1～15個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、少なくとも1個の炭素原子が、SiGG'、SiGまたはSiで置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O (C=O)で置き換えられている可能性があり、

GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O (C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

n および m は、互いに独立に、0、1、2または3であり、且つ $n+m$ は、2～6であって、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～1000 g/molである)

で表される、エポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(b) 0～60重量%の、(a)と異なるエポキシドまたはエポキシド類の混合物と、

(c) 15～85重量%のフィラーと、

(d) 0.01～20重量%の、開始剤、抑制剤および／または促進剤と、

(e) 0～25重量%の助剤と、

を含み、パーセンテージは、いずれの場合にも、調製物の総重量に基づく。

【0012】

成分(a)のエポキシド類の中で、いずれの場合にも、ケイ素原子によって構成要素Aおよび／またはA'に結び付けられた、以下の構成要素D:

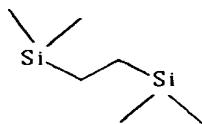
i. Si

ii. SiG

iii. SiGG'

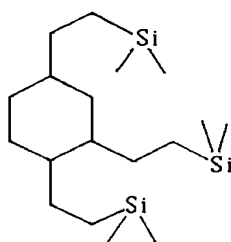
iv.

【化25】



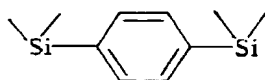
v.

【化26】



v i .

【化27】



v i i .

【化28】



(ここで、GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性がある)の1つを含むものが特に好ましい。

【0013】

250～1000 g/molの平均モル質量を有する、成分(a)によるエポキシド類またはエポキシド混合物を使用する結果として、本発明の調製物は、より優れた加工特性およびより優れた取扱特性を有する。これは、特に、本発明の調製物における、成分(a)の低い粘度に由来する。成分(a)による特に有利なエポキシド類またはエポキシド混合物は、250～500 g/molの平均モル質量を有するものである。

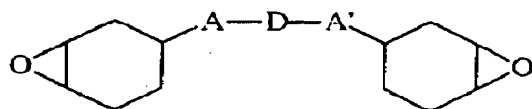
【0014】

これらの低粘度エポキシド類またはエポキシド混合物の変異原性は、意外にも低かった。

【0015】

適当な調製物は、以下の式：

【化29】



(ここで、

AおよびA' は、互いに独立に、0～2個の炭素原子を有する脂肪族基であり

Dは、1～10個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基、脂環式基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであつて、少なくとも1個の炭素原子がSiGG'で置き換えられ、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)で置き換えられている可能性があり、

GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであり、1個以上の炭素原子が、O、(C=O)、O(C=O)、Siで置き換えられている可能性があり、

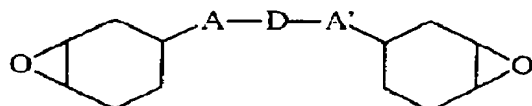
エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～600 g/molである)

で表される、1つ以上のエポキシド類を、成分(a)として、特に含んでもよい。

【0016】

意外なことに、本発明の重合可能な調製物は、以下のエポキシド類：

【化30】



(ここで

AおよびA'' は、互いに独立に、0～2個の炭素原子を有する脂肪族基であり

Dは、 SiGG' であり、

GおよびG' は、互いに独立に、0～8個の炭素原子を有する、枝状に分かれていない脂肪族基、枝分かれした脂肪族基または芳香族基、またはこれらの基の組合せであって、

エポキシドのモル質量またはエポキシド類の混合物の平均モル質量が、250～500 g/molである)

の1つ以上を、成分(a)として含むとき、特にすぐれた生体適合性特性を有することがわかった。

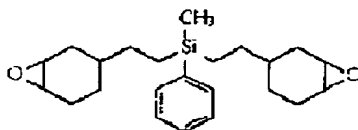
【0017】

特に優れた結果は、妥当なIUPAC命名法に従って、以下に名前を挙げる、以下のエポキシド類を1つ以上含む調製物の混合物の結果である：

i. シラン、メチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]フェニル-

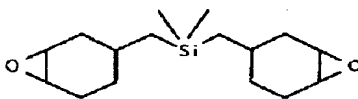
(CAS No. 154265-59-5)

【化31】



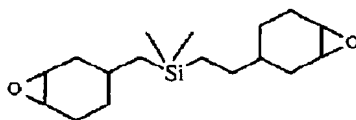
ii. シラン、ジメチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル]-

【化32】



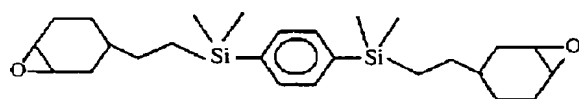
iii. シラン、ジメチル[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル][2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]-

【化33】



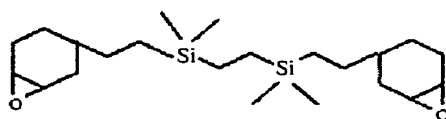
i v. シラン、1, 4-フェニレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -
(CAS No. 20988-18-5)

【化34】



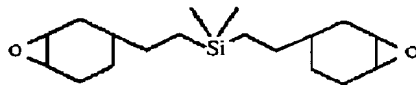
v. シラン、1, 2-エチレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -

【化35】



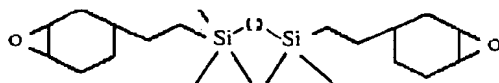
v i. シラン、ジメチルビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] -

【化36】

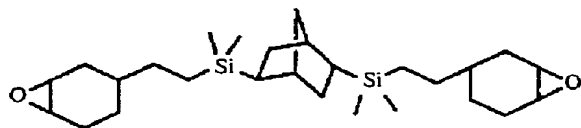


v i i. 1, 3-ビス [2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル] -
1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン
(CAS No. 18724-32-8)

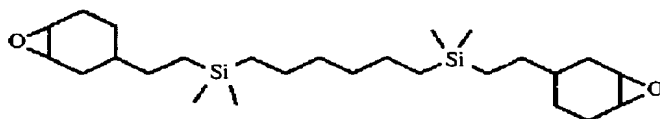
【化37】



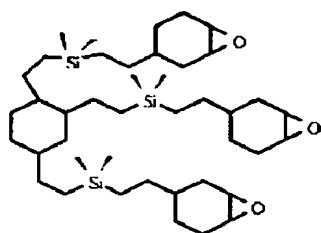
v i i i. シラン、2, 5-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプチレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -
【化38】



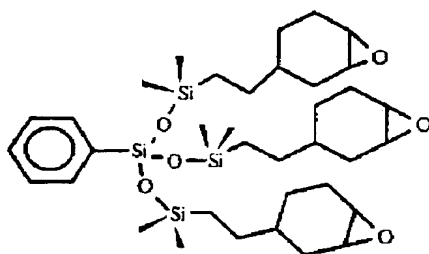
i x. シラン、1, 6-ヘキシレンビス [ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -
【化39】



x. シラン、1, 1', 1'' - (1, 2, 4-シクロヘキシレントリス (ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル])) -
【化40】

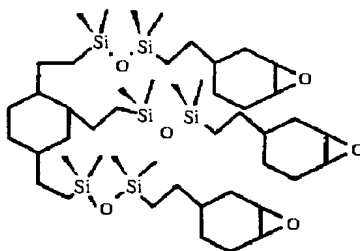


x i. トリシロキサン、3- [[ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1, 5, 5-テトラメチルー1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] -3-フェニルー
(CAS No. 90393-84-3)
【化41】



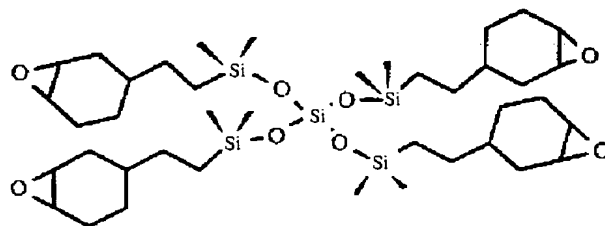
x i i. ジシロキサン, 1, 1', 1'' - (1, 2, 4-シクロヘキサントリ
イルトリ-2, 1-エタンジイル) トリス [1, 1, 3, 3-テトラメチル-3
- [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル]] -
(CAS No. 154265-70-0)

【化42】



x i i i. トリシロキサン, 3, 3-ビス [[ジメチル [2- (7-オキサビ
シクロ [4. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1,
5, 5-テトラメチル-1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0]
] ヘプト-3-イル) エチル] -
(CAS No. 121239-70-1)

【化43】

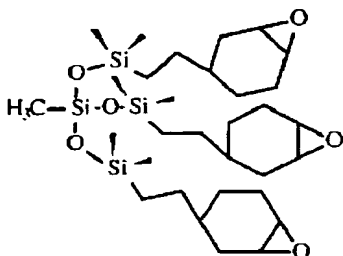


x i v. トリシロキサン, 3- [[ジメチル [2- (7-オキサビシクロ [4
. 1. 0] ヘプト-3-イル) エチル] シリル] オキシ] -1, 1, 3, 5, 5
-ペンタメチル-1, 5-ビス [2- (7-オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプ

ト-3-イル) エチル] -

(CAS No. 121239-71-2)

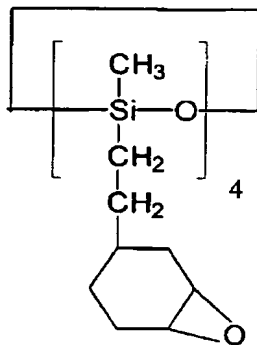
【化44】



【0018】

記載のケイ素含有エポキシド類の混合物に加えて、本発明の重合可能な調製物は、他のエポキシド類を、成分(b)として含んでもよい。(b)によるエポキシド類は、たとえば、以下のものであってもよい：3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート (US-A-2 716 123号)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート (US-A-2 716 123号) または関連のエポキシド類、ビニルシクロヘキセン ジエポキシド (US-A-2 948 688号)、ジシクロペンタジエン ジオキシド (US-A-2 985 667号)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート (US-A-2 750 395号、US-A-2 863 881号、US-A-3 187 018号)、次式：

【化45】

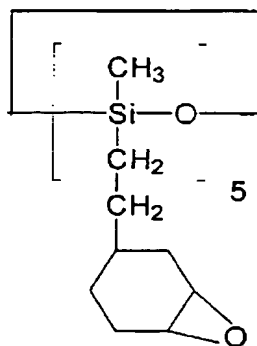


の、7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、3,3',3'',3''' - [

(2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン-2, 4, 6, 8-テトライル) テトラ-2, 1-エタンジイル] テトラキス-

次式:

【化46】



の、7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン, 3, 3', 3'', 3''' , 3'''' - [(2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサン-2, 4, 6, 8, 10-ペンタイル) ペンタ-2, 1-エタンジイル] ペンタキス-

【0019】

成分(b)のエポキシド類は、いずれの場合にも、調製物の総重量を基準にして、0～80重量%、好ましくは、0～60重量%の濃度で存在してもよい。

【0020】

成分(c)による無機フィラーは、通例使用される歯科用フィラーであってもよく、その例としては、石英、任意に、X線不透過性であり、また、任意に反応性である、すり砕いたガラス、低溶解性フッ化物、たとえば、 CaF_2 、 YF_3 (EP-B-0 238 025号)、シリカゲル、および発熱性シリカおよび/またはその顆粒などがある。

【0021】

成分(c)には、フッ化物供与体成分として、一般式 A_nMF_m (ここで、Aは一価または多価のカチオンであり、Mは、I, II, III, IVまたはV主族または遷移族からの金属であり、nは、1～3の整数であり、mは、4～6の整数である)を有する、1種以上の水溶性無機錯体フッ化物が、存在してもよい (DE-A

－4 445 266号)。水溶性無機錯体フッ化物は、総質量を基準にして、3～85重量%、好ましくは、5～85重量%、特に、30～85重量%の濃度で、重合可能な調製物中に存在してもよい。

【0022】

ポリマーマトリックスへの混入を改善するためには、上述のフィラーを、従来の技術で、疎水化することが有利であろう。通例使用される疎水化剤はシラン類であり、その一例は、トリメトキシグリシジルシランである。無機フィラーの平均粒子サイズは、 $<20\mu\text{m}$ 、特に、 $<12\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $<7\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有するフィラーを有することは、特に、非常に好ましい。

【0023】

さらに、クリストバライト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、モンモリロナイト、たとえば、ベントナイト類、ケイ酸ナトリウムアルミニウム等の、分子篩を含む、ゼオライト類、金属酸化物粉末、たとえば、酸化アルミニウムまたは酸化亜鉛およびそれらの混合酸化物、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、およびポリマー粉末は、フィラーとして適する。

【0024】

本発明の調製物の成分(d)による可能な開始剤は、以下の通りである：ルイス酸、ブレンステッド酸、または重合を開始する酸を放出する化合物、たとえば、 BF_3 またはそのエーテル付加物 ($\text{BF}_3 \cdot \text{THF}$ 、 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 等々)、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 HPF_6 、 HAsF_6 、 HSbF_6 、 HBF_4 、あるいは、UV、可視光線、熱および／または圧力に曝露したとき、重合を開始する物質、たとえば、(エター6－クメン) (エター5－シクロペンタジエニル) ヘキサフルオロリン酸鉄、(エター6－クメン) (エター5－シクロペンタジエニル) テトラフルオロホウ酸鉄、(エター6－クメン) (エター5－シクロペンタジエニル) ヘキサフルオロアンチモン酸鉄、置換ジアリールヨードニウム塩類およびトリアリールスルホニウム塩類。促進剤として、ペレスター (p e r e s t e r) のペルオキシ化合物、ジアシルペルオキシド、ペルオキシジカーボネート、およびヒドロペルオキシド型を使用することが可能である。ヒドロペルオキシド類を使用することが好ましく、促進剤として、クメン中に、およそ70～9

0%強度のクメンヒドロペルオキシドを含む溶液を使用することが特に好ましい。光開始剤とクメンヒドロペルオキシドとの比率は、1:0.001~1:10という広い範囲内で様々であってもよいが、1:0.1~1:6の比率を使用することが好ましく、1:0.5~1:4の比率を使用することが特に好ましい。錯化剤、たとえばシュウ酸、8-ヒドロキシキノリン、エチレンジアミンテトラ酢酸、および芳香族ポリヒドロキシ化合物を使用することも、同様に、可能である。

【0025】

EP 0 897 710 A2、WO 98/47046またはWO 98/47047に記載の通り、異なる成からなる開始剤系を使用することも可能である。1、2-ジケトン類、たとえば、カンファーキノン、配位結合をほとんど引き起こさない陰イオンとのヨードニウム塩、たとえば、トリルクミルヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、および芳香族第三級アミン類、2-ブトキシエチル 4-（ジメチルアミノ）ベンゾエートまたはエチル 4-（ジメチルアミノ）ベンゾエートからなる開始剤系を使用することが好ましい。

【0026】

添加することが可能な抑制剤としては、塩基類、一般に、第三級アミン類などがある。成分（d）は、調製物の総重量を基準にして、0.01~25重量%、好ましくは、0.01~20重量%の量で、本発明の調製物中に存在する。

【0027】

成分（e）による適当な助剤は、たとえば、歯科分野でよく使用される安定剤（たとえば、CibaからのTinuvins）であってもよく、たとえば、顔料または希釈剤であってもよい。

【0028】

意外なことに、ケイ素含有エポキシド類または本発明の調製物の成分（a）混合物は、低粘度と、既述の歯科用組成物中の類似した低粘度エポキシド類より優れた毒性データとを、都合よく結び付ける。改善された毒性は、たとえば、低い変異原性で、明らかになる。分子の基Dに少なくとも1個のケイ素原子を有する

、成分（a）のエポキシド類またはエポキシド類の混合物の重合可能な組成物は、予想外に、分子の基Dにケイ素原子を含まない比較可能なエポキシド類より低い変異原性を示す。請求の範囲に記載されている調製物のケイ素含有エポキシド類は、変異原性試験（エームス試験、ISO/FDIS 7405）で、たとえば、従来技術の3，4-エポキシシクロヘキシルメチル3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートより優れた成績を与えることが、比較実験からわかる。

【0029】

【表1】

IUPAC 名称	エームス試験 (ISO/FDIS 7405)
シラン、メチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]フェニル	陰性
シラン、ジメチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル]	陰性
エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(対照)	陽性

【0030】

本発明の重合可能なエポキシド含有調製物は、歯科向け材料として：たとえば、義歯または仮歯を作製するために、塗料として、基体を接着するために、また歯科用充填材料として、特に適する。これに関連して、たとえば、プラスチック、ガラス、紙、フィルム、金属または鉱物基体の被覆が可能である。また、たとえば、プラスチック、ガラス、紙、フィルム、金属または鉱物基体を接着することも可能である。接着は、低温で、熱いうちに、または照射または化学的開始によって、実行することが可能である。

【0031】

本重合可能な調製物は、1成分系の形態で提供することが可能である。同様に、2成分系または多成分系としての調合物が考えられる。その場合、1つ以上の基本ペースト（A）は、成分（a）および（b）のエポキシド類またはエポキシド類の混合物、成分（c）のフィラーの一部または全部、任意に、成分（d）による抑制剤および／または促進剤、および、任意に、成分（e）の助剤を含んで

もよい。それから空間的に離れた、1つ以上の触媒ペースト(B)は、成分(d)による1つ以上の開始剤、任意に、成分(d)による抑制剤および／または促進剤、任意に、成分(c)のフィラーの一部、および、任意に、成分(e)による助剤を含んでもよい。次いで、重合可能な調製物を与えるために、ペースト(A)および(B)を互いに反応させる。これは、たとえば、基本ペーストおよび触媒ペーストの自動式混合または手動式混合によって行われる。

【0032】

本発明の調製物は、様々な容器に入れることが可能である。適当な例としては、1つ以上のチャンバを有するカートリッジ、混合用カプセル、ネジ蓋式チューブまたは他のチューブなどがある。本重合可能な調製物は、さらに、種々の送達用デバイスに入れることが可能である。

【0033】

下表に、本発明の目的を達成するモノマー組成物の例を示す。曲げ強さおよび吸水率は、ISO 4049に従って決定した。未重合調製物および重合調製物の、アルキメデスの原理に従って決定された密度、および体積から、体積収縮を算出した。

【0034】

成分(a)のモノマーおよびモノマー混合物は全て、3 Pa s未満の粘度を有する。粘度は、力制御下で決定し、成分(a)のエポキシド類またはエポキシド混合物は、5～500 Paの測定範囲で、ニュートン流体であると認められた。これらの測定条件で、比較可能な毒性および変異原性を有する、従来技術のモノマーおよびモノマー混合物は、20 Pa sより大きい粘度を有する。

【0035】

【表2】

モノマー組成物

重量%で示した割合	モノマー組成物 1	モノマー組成物 2	モノマー組成物 3	モノマー組成物 4	モノマー組成物 5	モノマー組成物 6
シラン、メチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]フェニル	60	40				100
シラン、1,4-フェニレンビス[ジメチル[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]]	40		33		30	
シラン、ジメチルビス[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)メチル]			33	50		
ジシロキサン、1,1',1''-(1,2,4-シクロヘキサントリイルトリ-2,1-エタンジイル)トリス[1,1,3,3-テトラメチル-3-[2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)エチル]]					40	
1,3,5,7-テトラキス(2,1-エタンジイル)-3,4-エボキシシクロヘキシル)-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン		60	34	50	30	

【0036】

【表 3】

開始剤およびフィラーを含む本発明の組成物、およびそれらの曲げ強さ、吸水率、および体積収縮

重量%で示した割合	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
モノマー組成物1	36,0							
モノマー組成物2		18,0	23,3					
モノマー組成物3				20,5				
モノマー組成物4					19,0	41,0		
モノマー組成物5							20,4	
モノマー組成物6								20,0
トリルクミルヨードニウムテトラキス - (ペンタフルオロフェニル)ボレート	2,1	2,0	2,2	2,1	2,1	2,4	2,1	2,2
2-ブトキシエチル4-(ジメチルアミノ) - ベンゾエート	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
カンファキノン	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,7	0,5	0,6
石英		79,3			78,1			
シヨットガラスGM 2784	61,0		73,7	76,66		55,6	76,8	76,9
Tinuvin P				0,04				
曲げ強さ (ISO 4049) [MPa]	89	121	116	102	118	93	97	108
吸水率 [$\mu\text{g}/\text{mm}^2$]	10,8	6,3	8,1	7,8	7,6	19,1	7,7	6,4
体積収縮 [容量%]	1,7	1,1	1,4	1,2	1,0	1,9	1,4	1,4

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/00388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	C08G59/30	C08G59/32 C08L63/00 A61K6/087
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7 C08G C08L A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPQ-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 33645 A (MOTOROLA INC ;POLYSET COMP INC (US)) 6 August 1998 (1998-08-06) claims 1,2	1-4, 6-11,13, 14
X	EP 0 897 710 A (ESPE DENTAL AG) 24 February 1999 (1999-02-24) page 5, line 5,7,16 -page 5; claims 1,13,14	1,2,4, 6-14
X	DE 196 48 283 A (THERA GES FUER PATENTE) 28 May 1998 (1998-05-28) page 9, line 65 -page 10, line 45	1,2,4, 6-14
X,P	WO 00 19966 A (FRANCES JEAN MARC ;RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,7	1,2,4, 6-14
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 April 2001		26/04/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rousseau, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter- national Application No

PCT/EP 01/00388

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 19967 A (FRANCES JEAN MARC ; RHONE POULENC CHIMIE (FR)) 13 April 2000 (2000-04-13) claims 1,7 -----	1,2,4, 6-14
X	US 5 639 413 A (CRIVELLO JAMES VINCENT) 17 June 1997 (1997-06-17) column 3, line 33 -column 3, line 64; claims 1,26 -----	1-4,6,8, 9,11,13, 14
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198346 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1983-816671 XP002165315 & JP 58 168658 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD), 5 October 1983 (1983-10-05) abstract -----	1-3,6-9, 11,13,14

I

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/00388

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9833645	A	06-08-1998	US 5863970 A AU 3235297 A	26-01-1999 25-08-1998
EP 0897710	A	24-02-1999	DE 19736471 A AU 8083898 A CA 2245548 A CN 1209313 A JP 11130945 A US 6084004 A	25-02-1999 04-03-1999 21-02-1999 03-03-1999 18-05-1999 04-07-2000
DE 19648283	A	28-05-1998	AU 719390 B AU 5484998 A CA 2246163 A CN 1209821 A WO 9822521 A EP 0879257 A	11-05-2000 10-06-1998 28-05-1998 03-03-1999 28-05-1998 25-11-1998
WO 0019966	A	13-04-2000	FR 2784024 A AU 5869899 A	07-04-2000 26-04-2000
WO 0019967	A	13-04-2000	FR 2784025 A AU 5869999 A	07-04-2000 26-04-2000
US 5639413	A	17-06-1997	AU 5529596 A WO 9630182 A	16-10-1996 03-10-1996
JP 58168658	A	05-10-1983	JP 1336009 C JP 61002700 B	11-09-1986 27-01-1986

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

Fターム(参考) 4C089 AA01 AA10 AA13 BA04 BA07
 BA08 BA11 BA13 BA14 BA18
 BC02 BC08 BD20 BE11 CA08
 4J036 AA01 AA04 AJ09 AJ10 AK17
 DB02 DB05 DB28 DB29 DC06
 DC19 FA03 FA05 FA06 GA07
 GA19 GA22 GA26 HA01 HA02
 JA01 JA06 JA15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.